Ueber den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Richard Wilhelm Schmidt

aus Solingen-Ohligs

1937

Dr. Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

Berichterstatter: Professor Dr. Heinrich Konen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

Sonderabdruck 106. Band. 1. und 2. Heft

Richard W. Schmidt

Über den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die **Zeitschrift für Physik**

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Verfügung zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Die notwendig gewordene Umfangverminderung der Zeitschrift für Physik macht es erforderlich, an die zur Veröffentlichung eingesandten Arbeiten einen schärferen Maßstab anzulegen als bisher. Die Anforderungen, welche in Zukunft an alle Arbeiten in sachlicher und formaler Hinsicht gestellt werden, sind aus den untenstehenden Richtlinien zu ersehen. Der Herausgeber knüpft daran die Bitte, daß jeder Autor durch Kürze und Klarheit seines Manuskriptes zur Hebung der Zeitschrift beitragen möge. Nicht die Länge bestimmt den Wert einer Arbeit, sondern der Umfang der neuen Erkenntnisse und die Prägnanz der Darstellung.

Richtlinien.

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrunde des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können in der bisher üblichen Breite keinesfalls mehr aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien voll entsprechen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommn werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Über den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken*).

Von **Richard W. Schmidt** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1937.)

Es wird die Abhängigkeit der Emissionsverteilung im Bogen und im Funken von den äußeren Bedingungen untersucht. Die verschiedenartigen Einflüsse auf die Emission vor der Kathode werden auf eine einzige Ursache zurückgeführt: Die Wärmeableitung des Kathodengebietes. Experimentell wird die Emissionsverteilung bei Cu, Ag und Fe und ihre Veränderung mit der Kathodentemperatur festgestellt. — Aus dem Zusammenhang zwischen den elektrischen und den optischen Erscheinungen vor der Kathode lassen sich einige kritische Bemerkungen machen über den Mechanismus der Elektronenbefreiung aus der Kathode und damit zusammenhängende Fragen.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Emissionsverteilung in der Achse eines freibrennenden Gleichstrombogens und versucht die Bedingungen herauszuarbeiten, welche diese Verteilung beeinflussen. Daneben werden verwandte Fragen der Emission des Funkens berührt.

Während zur Erklärung der Emissionsverhältnisse innerhalb der Bogensäule die dort herrschende Temperatur und die Temperaturverteilung nach den Arbeiten der Ornsteinschen Schule u. a.[1]) ausreichen, sind vor den Elektroden zum Teil andere Ursachen maßgebend, deren vollständige Erforschung bisher noch aussteht. Angesichts der Komplikation der Elementarvorgänge im Bogen und unserer geringen Kenntnis über den Entladungsmechanismus vor der Kathode ist es nötig, den Einfluß gewisser Faktoren zu erörtern, die möglicherweise das Verteilungsbild beeinflussen und die Eindeutigkeit von Schlüssen aufheben können. Ich hebe hervor:

1. Stellung der Elektroden.
2. Stromstärke.
3. Atmosphäre.
4. Temperatur der Elektroden.
5. Abmessung der Elektroden.
6. Zeit nach der Zündung.

Ohne die zahlreichen, in der Literatur vorliegenden Angaben über diese Punkte zu erschöpfen, beschränke ich mich auf einige Bemerkungen:

*) Bonner Dissertation.

[1]) Siehe z. B. L. S. Ornstein, A Survey of his Work 1908—1933, Ch. VII; H. Witte, ZS. f. Phys. **88**, 415, 1934.

Zu 1. Nach Oellers [1]) hat die Stellung der Elektroden (Kathode oben oder unten) keinen Einfluß.

Zu 2. Übereinstimmend wird in zahlreichen Arbeiten [2]) festgestellt, daß mit abnehmendem Strom die Funkenlinien verstärkt werden; die Intensität der Bogenlinien dagegen nimmt ab. Dabei sind die Funkenlinien auf die Gegend der Pole, meist sogar nur eines Poles, beschränkt.

Zu 3. Der Einfluß der Atmosphäre tritt nur im Falle des Wasserstoffes klar zutage, und zwar begünstigt Wasserstoff das Auftreten von Funkenlinien außerordentlich [3]).

Zu 4. Kühlung der Elektroden verursacht eine Verstärkung der Funkenlinien, Aufheizung läßt sie verschwinden [4]).

Zu 5. Ludewig [5]) bemerkt bei Verwendung dicker Kohlen ein Hervortreten des Funkenspektrums, bei dünnen Kohlen verschwindet es.

Zu 6. Die Intensität der Funkenlinien ist während der Zündung des Bogens am stärksten [6]) und nimmt im Laufe der Zeit bis zu einem bestimmten Wert ab [7]). Im Einklang damit steht die Beobachtung zahlreicher Funkenlinien in den Spektren des Abreißbogens [8]).

Über die verwandten Fragen der Emissionsverteilung im Funken liegen nur wenige Arbeiten [9]) vor, wenn man von denen absieht, die sich auf die Veränderung der Lichtausstrahlung mit Kapazitäts- und Selbstinduktionsänderungen beziehen. Ihre Resultate stimmen mit den entsprechenden Ergebnissen beim Lichtbogen überein.

Voraussetzung für die Beobachtung einer Lichtemission, die örtlich große Verschiedenheiten aufweist, ist ein stigmatischer Spektralapparat. Verwendet wurde ein von Toepfer in Potsdam gebauter Spektrograph,

[1]) H. Oellers, ZS. f. wiss. Phot. **10**, 374, 1912. — [2]) J. Hartmann, Astrophys. Journ. **17**, 270, 1903; H. Crew, ebenda **20**, 274, 1904; J. Barnes, ebenda **21**, 74, 1905; Ch. Fabry u. H. Buisson, C. R. **146**, 751, 1143, 1908; **150**, 1674, 1910; Journ. de phys. (4) **9**, 929, 1910; W. Schulte, Dissertation Bonn 1933. — [3]) O. H. Basquin, Astrophys. Journ. **14**, 1, 1901; J. Schenck, ebenda **14**, 116, 1901; H. Crew, ebenda **20**, 274, 1904; J. Hartmann u. G. Eberhard, ebenda **17**, 229, 1903. — [4]) J. Hartmann, ebenda **17**, 270, 1903; H. Crew, ebenda **20**, 274, 1904; G. A. Hemsalech u. A. de Gramont, Phil. Mag. **43**, 287, 834, 1922 (besonders aufschlußreich). — [5]) P. Ludewig, Ann. d. Phys. **42**, 643, 1913. — [6]) M. La Rosa, ebenda **29**, 249, 1909; **42**, 1589, 1913; G. A. Hemsalech u. A. de Gramont, Phil. Mag. **43**, 287, 834, 1922. — [7]) W. Schulte, Dissertation Bonn 1933. — [8]) H. Crew u. I. C. Spence, Astrophys. Journ. **22**, 199, 1905; G. A. Hemsalech u. A. de Gramont, Phil. Mag. **43**, 287, 834, 1922; H. Lowery, ebenda **48**, 1122, 1924; M. Kimura, Jap. Journ. of Phys. **3**, 217, 1925. — [9]) J. Schenck, Astrophys. Journ. **14**, 116, 1901; H. Crew u. I. C. Baker, ebenda **16**, 61, 1902; J. Hartmann u. G. Eberhard, ebenda **17**, 229, 1903; H. Crew u. J. Spence, ebenda **22**, 199, 1905; A. S. King, ebenda **37**, 119, 1913.

der als Kollimator einen Parabolspiegel aus Spiegelmetall und eine Spezial-linse von Zeiss (s. unten) besitzt. Das große Quarzprisma des Apparates ist von besonderer Güte und Reinheit. Zur Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt, der übrigens vor Benutzung einer genauen Prüfung auf etwaige Mängel unterzogen worden war, wurde ein Quarz-Flußpatachromat verwendet. Justiert wurde der Spektrograph so, daß der Wellenlängenbereich von etwa 3000 bis 2300 Å scharf war. Auch in den angrenzenden Gebieten, unterhalb von 2300 Å und oberhalb bis etwa 4600 Å, war eine Beurteilung der Emissionsverteilung noch einwandfrei möglich.

Zunächst wurde der Einfluß der Stellung der Elektroden untersucht an Bogen von Cu, Ag, Zn, Al und C. Ein Einfluß der Elektrodenstellung war in keinem Falle vorhanden. Bei starker Verdampfung der Elektroden, wie sie z. B. bei Verwendung sehr hoher Stromstärken auftritt, können allerdings an einzelnen Linien Selbstabsorption und Umkehrerscheinungen in einem solchen Grade auftreten, daß dadurch eine Veränderung der Emission mit der Elektrodenstellung vorgetäuscht wird.

Um festzustellen, wie sich mit der Temperatur der Pole die Verteilung der Emission ändert, muß man die Elektroden künstlich heizen und kühlen. Wir haben die Untersuchung auf die Vorgänge an der Kathode beschränkt, da diese für das Bestehen der Entladung ausschlaggebend sind. Benutzt wurden Bogen zwischen den Metallen Kupfer, Silber und Eisen. Die Beobachtungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen der Kathode vorgenommen.

1. Geheizter Bogen. Die Kathode ist hoch erhitzt. Zu diesem Zweck wurde die Kathode durch ein etwa 1 mm starkes Blech aus dem zu untersuchenden Material gebildet, das gleichzeitig Anode eines darunter befindlichen Bogens mit hoher Amperezahl (10 bis 20 A) war. Durch diesen zweiten Bogen erfolgte die Heizung. Sie konnte so reguliert werden, daß sich auf dem Blech ein Fleck flüssigen Metalls bildete. Dort setzte der zu untersuchende Bogen an und hielt sich verhältnismäßig ruhig. Der Fleck bestand einige Minuten; dies genügte, um eine Spektralaufnahme durchführen zu können. Dann brannte das Blech durch.

2. Normaler Bogen. Der Bogen brannte zwischen Stabelektroden des betreffenden Metalls bei der durch die Entladung bedingten Temperatur. Mit der Aufnahme wurde erst einige Minuten nach der Zündung des Bogens begonnen, wenn anzunehmen war, daß sich die Elektroden im Temperaturgleichgewicht befanden.

3. Gekühlter Bogen. Die Kathode wurde mit strömendem Wasser gekühlt. Dazu wurde ein dünnes Blechstück des zu untersuchenden Metalls

kuppenförmig ausgebeult und auf ein Eisenrohr gelötet, welches zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers diente. Ein Maß der Kühlung ist die Angabe, daß man die Ansatzstelle des Bogens sofort nach dem Erlöschen mit der Hand berühren konnte. Auch die Verwendbarkeit von Weichlot zur Verbindung der Kuppe mit dem Eisenrohr beweist das gleiche.

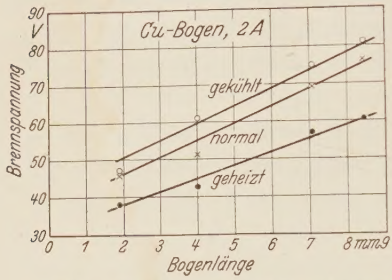

Fig. 1. Einfluß der Kathodentemperatur auf die Brennspannung.

Anode war in allen Fällen ein massiver Stab des betreffenden Metalls.

Um ein rohes Bild über die elektrischen Verhältnisse in derartigen Bögen zu erhalten, wurde am Kupferbogen bei konstanter Stromstärke der Abstand der Elektroden geändert und dabei der mittlere Wert der Brennspannung mit einem Drehspulinstrument gemessen. Die Stromstärke war immer 2 A. Zur Messung der Bogenlänge wurde das vergrößerte Bild des Bogens auf einen an der Zimmerwand befindlichen Maßstab projiziert.

Wie Fig. 1 zeigt, *wächst die Brennspannung mit Kühlung der Kathode.* Dies steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Schüler[1]) und Wehrli[2]).

Die Emission des kondensierten Funkens wurde nach denselben Methoden wie die des Lichtbogens untersucht. Eine Kühlung des negativen Pols brauchte hier nicht angewendet zu werden, da die Elektroden auch während der Entladung kalt blieben. Die Art der Kathodenheizung mußte gegenüber der früher geschilderten Anordnung etwas geändert werden, da der Funken nicht wie der Bogen nur an der Stelle des flüssigen Metalls, sondern auch daneben ansetzte und unregelmäßig hin und her sprang. Um dies zu verhindern, wurde eine Kohlescheibe als Kathode benutzt, die in der Mitte eine kleine Aushöhlung aufwies. In die Höhlung wurde das zu prüfende Metall gefüllt, und zwar in einer solchen Menge, daß ein dicker Tropfen des durch die Heizung flüssig gewordenen Materials über die Kohle hinausragte. Auf dem Metalltropfen setzte dann der Funken ohne Störung an.

Damit die Spektrogramme direkt verglichen werden konnten, wurde die Stromstärke im Bogen und die Belichtungszeit für alle vorkommenden Fälle ein und desselben Elementes konstant gehalten. Auch beim Funken wurden die Werte für den geheizten und den normalen Funken unter sich gleich gehalten.

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **14**, 33, 1923. — [2]) M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **1**, 247, 323, 1928.

Zur Sicherung der Identifizierung wurden die Spektren von Kupfer und Silber in einem Bereich von 1000 Å gemessen und eingeordnet. Gleichzeitig mit der Ausmessung wurde die Form und die Intensität der Linien festgestellt. Wenn auch die subjektive Abschätzung von Intensitäten nur rohe Resultate liefert, so genügt diese einfache Methode doch für den vorliegenden Zweck. Eben noch sichtbare Linien erhielten die Intensität 0, die stärksten Linien die Zahl 10. Dazwischen verteilen sich die Intensitäten

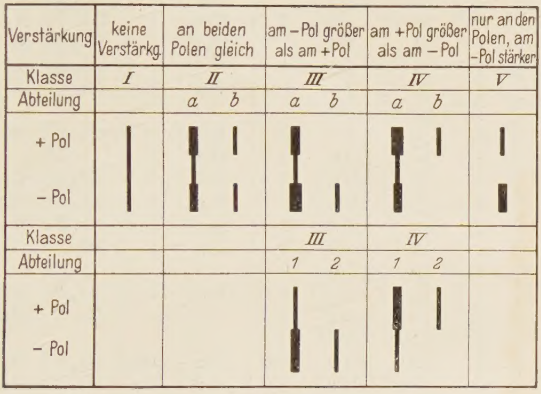

Fig. 2. Klassifizierung der Linienformen.

auf die Reihe der ganzen Zahlen. Da die Intensität im allgemeinen nicht über die ganze Länge einer Linie konstant war, wurde ein Mittelwert gewählt.

Zur Unterscheidung der Linien*form* wurde eine Klassifizierung benutzt, die sich an Brückersteinkuhl[1]) anschließt (Fig. 2).

Wenn zweifelhaft war, zu welcher von zwei Klassen eine Linie gehört, wurde die zweite Klasse eingeklammert hinzugefügt.

Kupfer und Silber. Die Tabelle 1 gibt die Messungen an Cu zwischen 3036,1 und 2246,98 Å wieder. Da das Verhalten des Ag-Bogens völlig mit dem des Cu-Bogens übereinstimmt, erübrigt sich eine Wiedergabe der Ausmessung des Ag-Spektrums. In der ersten Spalte stehen die Wellenlängen in I. Å. Die zweite Spalte enthält, wenn die betreffende Linie dem Funkenspektrum angehört, eine II. In den nächsten Spalten ist jeweils zuerst die Form und dann die Intensität der Linie verzeichnet.

Aus der Tabelle ergibt sich zunächst folgendes für die Bogenentladung zwischen Cu-Elektroden: Die *Intensität* der Bogenlinien ist im geheizten Bogen am stärksten, sie nimmt mit wachsender Kühlung ab. Zahlreiche

[1]) K. Brückersteinkuhl, ZS. f. wiss. Phot. **32**, 3, 1933.

Tabelle 1. Kupfer.

λ		Bogen						Funken			
		geheizt		normal		gekühlt		geheizt		normal	
		Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J
3036,10		I	6	I	6	IV a	5	III, 1	3	I (II b)	1
30,26		I	2	III a	1	III a (I)	0	III, 2	0u		
24,99		I	2	III a	1	II a (I)	1	III, 2	0u		
22,60		I	3	I	2	II a	2	III, 2	1		
21,60		I	3	I	2	II a	2	III, 2	1		
14,85		I	1	I	1	III, 2	1	III, 2	0		
12,02		I	1	I	1			III, 2	1		
10.87		I	6	I	6	IV a	5	III, 1	3	—	0
2998,38		I	überstrahlt								
97,38		I	5	I	5	IV a	5	III, 1	2		
91,78		I	1	III a	1	II a	0				
85,93		I	2	III a	1	II a	0	III, 2	0u		
82,81		I	2	III a	1	II a	0	III, 2	0u		
79,40		I	3	III a	2	II a	2	III, 2	0u		
78,29		I	3	III a	2	II a	2	III, 2	0u		
74,71		I	0	III b	0						
61,19		I	8	1	8	IV a	7	III, 1	4	II a	2
51,24		I	2	III a	1			III, 2	0u		
38,88		I	1	III b	1						
25,44		I	3u	III a	2u	II a	0u	III, 2	0u		
24,89		I	3u	III a	2u	II a	0u	III, 2	0u		
23,72		I	3u	III a	2u	II a	0u	III, 2	0u		
23,27		I	3u	III a	2u	II a	0u	III, 2	0u		
11,24		I	2	III a	1						
2891,69		I	2	III a	2u	II a	0	III, 2	0u		
90,89		I	2	III a	2u	II a	1				
85,82		I	1	III b	0						
84,37	II			III b	0	III b	1	III b	0		
82,99		I	4	I	4	IV a	3	III, 1	2		
77,78	II			III b	2	III b	3	III b	4	III b	2
75,69		I	1	III a	1	II a	1				
74,59		I	1	III a	2	I	0				
58,75		I	3	III a	3	II a	2	III, 2	0		
58,29		I	3	III a	3	II a	2	III, 2	0		
37,62	II			III b	2	III b	3	III b	3u	II b	1
24,39		I	8	I	8	IV a	5	III, 1	4	II a	2
03,64		I	2	III b	1	II a	1				
02,66		I	2	III a	2	II a	1				
2783,57		III, 1	2	III a	2	II a	1				
69,85	II			III b	3	III b	4	V	5	II b	4
68,84		III, 1	2	I	2	IV a	2				
66,41		III, 1	5	I	5	IV a	4	III, 1	4	II b	0
63,79		III, 1	2	III a	2	II a	1				
51,8		III, 2	3	I	0	II a	1				
51,25		III, 2	3	I	3	II a	1				
45,43	II	III b	2	III b	2	III b	2	III, 2	1	II b	0
39,9	II			III b	0	III b	1				
37,5	II			III b	0	III b	1				
23,93		III, 1	3	III a	3	III a	1				
21,62	II			III b	1	III b	2	III b	2	II b	1
20,48		I	1								

λ		Bogen						Funken			
		geheizt		normal		gekühlt		geheizt		normal	
		Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J
2718,98	II			III b	2	III b	4	V	4	II b	2
15,50		III, 1	2	III b	1						
13,51	II	III b	1 u	III b	3	III b	4	V	5	II b	3
03,20	II	III b	1 u	III b	3	III b	4	V	5	II b	3
01,01	II	III b	1	III b	3	III b	4	V	5	II b	3
2689,40	II	III b	1	III b	3	III b	4	V	5	II b	3
76,45		III, 1	1	III b	1						
72,05		III, 2	0	III b	0	—	0				
71,20		III, 1	1	III b	1	—	0				
66,42	II			III b	2	III b	3	III b	1	II b	0
49,80		III, 1	2	III b	1						
45,31		III, 1	1	III b	1						
35,40		III, 1	3	III a	3	III, 2	1				
30,00		III, 1	3	III a	2	III, 2	1				
27,39		III, 1	2	III b	1	III, 2	0				
20,78	II					III b	0				
18,37		III, 1	8	I	6	IV a	5	III, 1	5	—	0
00,37	II	III b	0	III b	3	III b	4	V	4	II b	2
2598,86	II			III b	2	III b	4	III b	2	II b	1
90,66	II			III b	2	III b	3	III b	1	II b	0
79,31		III, 1	2 u	III b	1 u						
71,90	II			III b	1	III b	1				
69,90		III, 2	0								
44,9	II	III b	2	III b	4	III b	5	V	6	II b	4
29,43	II			III b	3	III b	4	III b	3	II b	2
26,73	II			III b	2	III b	3	III b	1	II b	0
23,16		III, 2	2								
16,4		III, 2	1					III, 2	0		
11,41		III, 2	0								
06,31	II	III b	1	III b	4	III b	4	V	5	II b	3
2492,15		I	4	I	4	I	4	III, 2	2	—	0
89,66	II	III b	1	III b	4	III a	4	III b	3	II b	1
85,90	II	III b	0	III b	3	III b	4	III b	2	II b	1
78,43	II					III b	0				
73,47	II			III b	3	III b	3	III b	2	II b	0
68,59	II			III b	1	III b	1				
41,67		I	4	I	4	I	4				
24,53	II			III b	1	III b	2	III b	0		
06,72		III, 1	5	I	3	IV a	2				
03,47	II			III b	3	III b	4	III b	2	II b	1
00,10	II	III b	2	III b	4	III a	5	III b	3	II b	1
2392,74		I	6	I	4	I	3				
85,02	II					III b	0				
76,35	II			III b	1	III b	2	III b	0		
69,89	II	III a	3	III a	3	III a	5	V	5	II a	4
56,62	II	III b	1	III b	2	III b	3	III b	1		
55,11	II	III b	0	III b	0	III b	0				
48,78	II			III b	0	III b	0				
36,22	II			III b	0	III b	1				
03,12		I	2	I	2	I	2				
2294,35	II			III a	2	III a	4	V	2	II b	2
93,86		III, 1	3	I	3	I	3				

λ		Bogen						Funken			
		geheizt		normal		gekühlt		geheizt		normal	
		Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J	Kl.	J
2291,13	II			III b	0	III b	1				
86,73	II			III b	0	III b	1				
78,44	II			III b	0	III b	0				
76,24	II	III a	1	III b	2	III a	3	V	1	II b	1
65,46	II					III b	0				
63,88	II			III b	1	III b	1				
63,09		III, 1	2	I (III a)	2	I	1				
60,49		I	1	I (III a)	1	I	1 u				
55,09	II			III b	0	III b	1				
49,09	II			III b	1	III b	1				
46,98	II	I (II a)	1	I (III a)	2	I (III a)	2	V	1	II b	2

schwache Linien des neutralen Atoms treten nur im geheizten Bogen auf. Die Funkenlinien verhalten sich gerade entgegengesetzt; während bei geheizter Kathode nur die stärksten Funkenlinien sichtbar sind, nimmt deren Zahl und Intensität beim gekühlten Bogen stark zu.

Die Verbreiterung der Bogenlinien geht dem Intensitätsverlauf parallel. Im geheizten Bogen zeigen die Bogenlinien entweder gar keine Verstärkung (Klasse I) oder aber sie haben etwas oberhalb der Kathode ihre größte Breite und Intensität (Klasse III, 1 und III, 2) und nehmen nach der Anode zu kontinuierlich ab. Im normalen Bogen macht sich eine Abnahme der Verbreiterung an der Kathode geltend, an der Anode dagegen tritt eine bisher nicht vorhandene Verbreiterung auf. Die Bogenlinien gehören hier zur Klasse I, III a und III b. Die kathodische Verbreiterung nimmt im gekühlten Bogen weiterhin ab. Viele Linien zeigen an der Kathode überhaupt keine oder nur noch eine sehr geringe Verbreiterung (Klasse I und IV a). Eine große Anzahl der schwächeren Linien ist verschwunden. Der Rest wird in Klasse II a eingeordnet.

Die einzelnen Bogenlinien sind also gegen Verbreiterung verschieden stark empfindlich. Ein Zusammenhang dieser Empfindlichkeit mit den Termwerten ist vielleicht vorhanden. Ganz allgemein kann man noch sagen, daß an der Stelle, an der eine Linie ihre stärkste Verbreiterung aufweist, auch ihre Intensität am größten ist.

Während die Bogenlinien sich durch die ganze Achse der Entladung erstrecken, zeigen die Funkenlinien ein völlig anderes Bild. Sie sitzen als kurze, gleichmäßig intensive Stückchen an der Kathode, nach der Bogensäule zu fällt ihre Intensität schroff ab. Ihre Klasse ist meist III b. Einzig bei sehr großer Intensität sieht man einzelne Funkenlinien auch an der Anode (Klasse III a).

Das Spektrum von Cu II tritt im gekühlten Bogen mit großer Vollständigkeit auf. In dem ausgemessenen Bereich sind z. B. alle von Shenstone[1]) eingeordneten Linien vorhanden, bis auf drei Linien mit der Intensität 0, von denen aber zwei von Shenstone nur berechnet und nicht gemessen sind. Dazu kommen noch vier Linien, die Menzies[2]) eingeordnet hat und fünf Funkenlinien, deren Termwerte bisher nicht gefunden sind. Eine von diesen fünf Linien (λ 2478,43) soll übrigens nach Kimura und Nakamura[3]) dem Spektrum des zweifach ionisierten Atoms angehören.

Von den eingeordneten Linien des Ag^+ sind im gekühlten Bogen alle Linien oberhalb einer gewissen Intensität vertreten. Bei Verwendung reinen Elektrodenmaterials — das benutzte Silber war sehr unrein — und längerer Belichtungszeit steht aber zu erwarten, daß auch die schwächeren Funkenlinien erscheinen, und das Ag II-Spektrum in einer ähnlichen Vollständigkeit auftritt, wie das Spektrum des Cu II.

Für den kondensierten Funken ergibt sich dieselbe Sachlage wie für den Bogen. Heizung bedeutet Schwächung der Linien mit hoher Anregung und Intensitätsverstärkung der Linien mit niedriger Anregungsspannung. Während im Funken zwischen kalten Elektroden zahlreiche Luftlinien auftreten und ein starkes Kontinuum zu sehen ist, verschwindet bei geheiztem Funken das Kontinuum völlig; nur von den stärksten Luftlinien sind noch Spuren wahrzunehmen. Zwischen den kalten Elektroden geht der Funken mit lautem Knallen über, während die Entladung bei geheizter Kathode einzig von einem schwachen Geräusch begleitet ist.

Im Funken mit geheizter Kathode haben sowohl die Bogen- als auch die Funkenlinien ihr Intensitätsmaximum am negativen Pol. Während die Bogenlinien aber durch den ganzen Raum hindurchgehen (Kl. III, 1, für die schwächeren Linien Kl. III, 2), sind die Funkenlinien nur an der Kathode zu sehen (Kl. IIIb). Nur die stärksten Linien des Ions treten auch am pos. Pol auf (Kl. V). Im ungeheizten Funken ist die Emission hauptsächlich auf die Gebiete vor den Elektroden beschränkt. Die Unterscheidung der Bogen- und Funkenlinien nach der Form macht hier Schwierigkeiten. Beide werden in die Klassen IIa und IIb eingeordnet.

Eisen. Das Spektrum des Eisens wurde nicht ausgemessen, seine Veränderungen sind denen des Kupfers und des Silbers analog. Die Bogenlinien sind bei geheizter Kathode am stärksten, ihre Intensität und Breite nimmt mit wachsender Kühlung ab. Die Funkenlinien sind hier an

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **29**, 380, 1927. — [2]) A. C. Menzies, Proc, Roy. Soc. London (A) **119**, 249, 1928. — [3]) M. Kimura u. G. Nakamura, Jap. Journ. of Phys. **3**, 197, 1924.

beiden Polen vorhanden. Zwischen ihrem Auftreten an der Kathode und an der Anode besteht ein auffallender Zusammenhang. Denn verschwinden mit wachsender Heizung der Kathode die Funkenlinien an dieser Stelle, so verschwinden sie auch an der Anode. Ebenso werden sie mit Kühlung der Kathode an beiden Polen verstärkt. Übrigens ist dieser Sachverhalt nicht nur auf den Eisenbogen beschränkt. Auch bei den anderen Bögen beobachtet man das gleiche Verhalten, wenn auch nicht in solch ausgeprägtem Maße.

Aus der Übereinstimmung aller Einzeluntersuchungen ergibt sich ein geschlossenes Bild über den Einfluß der Kathodentemperatur auf die Emissionsverteilung im Lichtbogen. *Die Intensität der Funkenlinien steigt mit sinkender Kathodentemperatur. Die Verstärkung und Intensität der Bogenlinien vor der Kathode nimmt mit wachsender Temperatur zu.* Bogen- und Funkenlinien verhalten sich also gerade entgegengesetzt.

Zur Erweiterung des bisher untersuchten Temperaturbereichs wurde das Spektrum eines Cu-Bogens aufgenommen, dessen Kathode mit flüssiger Luft gekühlt war. Die Funkenlinien hatten hier gegenüber der wassergekühlten Kathode weiterhin an Intensität zugenommen. Die Kühlung wurde dadurch bewerkstelligt, daß ein etwa 10 cm langer Kupferstab fast völlig in ein mit flüssiger Luft gefülltes Gefäß eintauchte. Auf der nur wenig herausragenden Kuppe setzte der Bogen an.

Der Einfluß der Kathodentemperatur auf die Emissionsverteilung ist so ausgeprägt, daß bereits der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit zwischen einer dicken und einer dünnen Elektrode eine deutlich sichtbare Veränderung der Emission hervorzurufen imstande ist, wie Versuche an 2,5 und 21 mm dicken Kupferkathoden bestätigten. Bei dünner Kathode waren die Bogenlinien verstärkt, die Funkenlinien um ein geringes geschwächt.

Beim Bogen mit geheizter Kathode wäre es denkbar, daß der Aggregatzustand der Kathode eine Rolle spielt, etwa so, daß sich beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand die Emission sprunghaft ändert, zumal über die Elektronenemission von festem und flüssigem Kupfer derartige Beobachtungen vorliegen. Zahlreiche Aufnahmen, die so durchgeführt wurden, daß die Kathode einmal eine Temperatur kurz unter dem Schmelzpunkt hatte, das andere Mal gerade flüssig war, ergaben jedoch keinen Anhaltspunkt für eine solche Vermutung.

Die folgende Tabelle gibt das Verhalten und die Anzahl der Verunreinigungslinien im ausgemessenen Bereich des Cu- und Ag-Bogens bzw. Funkens.

Die Verunreinigungslinien sind meist schwach, im allgemeinen treten nur Bogenlinien des betreffenden Materials auf, einzig im Silberspektrum

Tabelle 2.

	Anzahl der Verunreinigungslinien					Anzahl der Luftlinien	
	Bogen			Funken		Funken	
	heiß	norm.	kalt	heiß	norm.	heiß	norm.
Cu	94	52	13	5	8[1])	4	15
Ag	143		80	71	31	2	15

fanden sich Cu II-Linien, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das benutzte Silber einen solch hohen Prozentsatz Kupfer enthielt, daß man kaum noch von einer Verunreinigung sprechen kann.

Die Luftlinien werden meist in Klasse I, einige aber auch in Klasse IV, 1 eingeordnet. Man darf annehmen, daß die Anregungspotentiale der Verunreinigungslinien von ähnlichem Betrag sind, wie die der Bogenlinien der Grundsubstanz. Die Luftlinien haben im allgemeinen eine Anregungsspannung, die etwa von derselben Größenordnung ist wie die der Funkenlinien. Dann läßt sich auch hier eine Gesetzmäßigkeit erkennen, die der früher ausgesprochenen völlig parallel geht. Heizung der Kathode bewirkt Bevorzugung der Linien mit niederer Anregungsspannung, Kühlung dagegen läßt diejenigen Linien stärker hervortreten, deren Anregung einer größeren Energie bedarf.

Folgerungen. Wenn man an Hand der eben geschilderten experimentellen Ergebnisse die vorliegende Literatur überprüft, so schließt sich der Kreis der vielen Einzeluntersuchungen zu einem klaren Bild. Immer dann, wenn die Elektroden nicht auf hoher Temperatur sein können, also bei geringen Stromstärken, im Abreißbogen, direkt nach der Zündung oder schließlich in Wasserstoffatmosphäre erscheinen die Funkenlinien intensiv. Sie sind dabei auf die Gegend der Pole, meist sogar nur auf die des negativen Pols beschränkt. Sind die Elektroden heiß, etwa bei hohen Stromstärken, oder ist die Wärmeableitung schlecht, wie bei den Versuchen von Dunstan und Wooten[2]), so treten die Funkenlinien nur schwach oder überhaupt nicht auf.

Maßgebend für das Auftreten und Verschwinden der Funkenlinien vor den Elektroden sind also letzten Endes die Wärmeverluste des Lichtbogens.

Rein phänomenologisch betrachtet, ist im normalen Lichtbogen bis heute keine Beobachtung über die Emissionsverteilung bekannt, die sich nicht als durch die Wärmeableitung bedingt deuten ließe, natürlich voraus-

[1]) Nicht ganz sicher, eventuell sind vier Linien Luftlinien. — [2]) A. St. Dunstan u. B. A. Wooten, Astrophys. Journ. **54**, 65, 1921.

gesetzt, daß sie an sich einwandfrei ist, und nicht etwa wie die Arbeit von Moore[1]) von vornherein stark angezweifelt werden muß [vgl. auch die Kritik dieser Arbeit bei Brückersteinkuhl[2])].

Es ist naheliegend, zwischen den elektrischen Verhältnissen im Bogen und den hier untersuchten optischen einen engen Zusammenhang zu vermuten. So wie man die Emission in Richtung der Bogenachse summarisch in die Gebiete vor den Elektroden und die Bogensäule zerlegen kann, so teilt man die elektrischen Vorgänge ebenso summarisch ein in Kathodenfall, Säule und Anodenfall. Dieser mögliche Zusammenhang wird weiterhin wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, daß auch die elektrischen Verhältnisse in ganz ähnlicher Weise wie die optischen von den Wärmeverlusten an der Kathode abhängig sind. Alle Faktoren, welche die Intensität der Funkenlinien vor der Kathode herabsetzen, bewirken auch eine Herabsetzung des Kathodenfalls. Daß mit steigender Kathodentemperatur die Brennspannung sinkt, zeigen die Messungen weiter vorn (s. Fig. 1). Dasselbe findet Wehrli[3]) und ebenso ein Absinken des Kathodenfalls mit wachsender Stromstärke. Schüler[4]) beobachtet, daß die Brennspannung direkt nach dem Zünden eines Bogens am größten ist und solange abfällt, bis die Elektroden im Wärmegleichgewicht sind. Ferner ist allgemein bekannt, daß zum Betrieb eines Bogens in Wasserstoff eine bedeutend höhere Brennspannung nötig ist als in Luft, dies allerdings aus zwei Gründen, sowohl wegen der Vergrößerung des Kathodenfalls als auch wegen des Anwachsens des Säulengradienten. Seeliger[5]) kommt zu der Formulierung, daß die Größe des Kathodenfalls abhängig ist von einem Parameter, den er als die „Kühlung" der Kathode bezeichnet und der alle die Brennflecktemperatur bestimmenden Größen umfaßt, insbesondere die Wärmeleitverhältnisse im Kathodenkörper selbst.

Der aufgezeigte Zusammenhang zwischen den elektrischen und den optischen Erscheinungen erlaubt, einige Aussagen über die Vorgänge an der Kathode zu machen. Nachdem sich die thermische Theorie der Elektronenemission in vielen Fällen als mangelhaft erwiesen hat, nimmt man jetzt allgemein an, daß die Befreiung der Elektronen aus der Kathode autoelektrisch, d. h. durch ein hohes vorgelagertes Feld erfolgt. Die dazu erforderliche Feldstärke ist mindestens 10^5 V/cm und müßte um so größer

---

[1]) E. Moore, Astrophys. Journ. **54**, 191, 246, 1921; **58**, 86, 104, 1923. — [2]) K. Brückersteinkuhl, ZS. f. wiss. Phot. **32**, 3, 1933. — [3]) M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **1**, 247, 323, 1928. — [4]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **14**, 33, 1923. — [5]) R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. 2. Auflage, Leipzig 1934, S. 371.

sein, je größer die Kühlung der Kathode ist. Ein solch hohes Feld sollte an den Spektrallinien einen Starkeffekt hervorrufen, der bei größerer Kühlung mit der Feldstärke anwachsen müßte. Im Gegensatz dazu geht die im Bogen zu beobachtende Verbreiterung der Atomlinien mit wachsender Kühlung der Kathode zurück. Diese Verbreiterung kann also nicht auf der Einwirkung eines elektrostatischen Feldes beruhen, sondern muß bedingt sein durch die Wechselwirkung der angeregten Atome mit artgleichen oder fremden Partikeln. Damit entfällt die Hoffnung, aus Starkeffektmessungen Schlüsse auf die Feldstärke vor der Kathode zu ziehen.

Bestätigt wird diese Überlegung durch eine Beobachtung Mannkopffs[1]), der findet, daß die Linienverbreiterung vor der Kathode erst 10^{-3} sec nach Abschalten des Feldes verschwunden ist. Wenn die Verbreiterung durch das Feld bedingt wäre, müßte sie in einer sehr viel kürzeren Zeit abgeklungen sein.

Ein weiterer Einwand gegen die Feldtheorie ergibt sich aus dem Verhalten der Funkenlinien. Ist die Feldstärke wirklich 10^5 V/cm, dann muß bei einem Kathodenfall von der Größenordnung 10 Volt, wie er im Bogen vorzuliegen pflegt, das Kathodenfallgebiet eine Länge von 10^{-4} cm haben. Direkte Beobachtungen über diese Größe liegen meines Wissens nicht vor, einzig Wehrli und Bächtiger[2]) haben an „behinderten Bogenentladungen" eine Ausdehnung des Kathodenfallgebietes von einer ganz anderen Größenordnung über unmittelbar meßbare Strecken gefunden. Wenn man nun das gleichartige Verhalten von Funkenlinien und Kathodenfall betrachtet, sich außerdem daran erinnert, daß die Intensität der Funkenlinien nach der Bogenmitte zu nicht etwa langsam abfällt, sondern plötzlich so gering wird, daß die Linien wie abgehackt erscheinen, weiter nach den Arbeiten von Mannkopff[3]) und Witte[4]) weiß, daß die Anregung dieser Linien durch die elektrischen Verhältnisse vor der Kathode und nicht, wie in der Bogensäule, durch die Temperatur bedingt ist, dann scheint nur die Folgerung möglich zu sein, daß die Funkenlinien der negativen Glimmschicht in der Glimmentladung entsprechen und daß damit die Länge der Funkenlinien ein Maß ist für die Ausdehnung des Kathodenfallgebietes. Ihre Größe ist unabhängig von der Bogenlänge einige Zehntel mm.

Woher die Verbreiterung der Atomlinien kommt, läßt sich aus dem vorliegenden Material nicht mit Bestimmtheit sagen. Man könnte an den Einfluß einer erhöhten Dampfdichte vor der Kathode infolge größerer Ver-

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **76**, 396, 1932. — [2]) M. Wehrli u. P. Bächtiger, Helv. Phys. Acta **4**, 31, 290, 1931. — [3]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **86**, 161, 1933. — [4]) H. Witte, ebenda **88**, 415, 1934.

dampfung denken, zumal bei fremdgeheizter Kathode die Verbreiterung besonders stark wird[1]). Doch läßt sich damit nicht direkt erklären, warum auch in einem Bogen ohne äußere Temperaturregelung die Linien im allgemeinen vor der Kathode stärker verbreitert sind als vor der Anode, und noch weniger lassen sich mit dieser Vorstellung die Versuche von Dunstan und Wooten[2]) in Einklang bringen. Diese Autoren führen einem horizontal brennenden Kohlebogen von 20 bis 60 A von einem Hilfsbogen aus Metalldampf zu und beobachten die zwischen den Kohleelektroden im Metalldampf übergehende Entladung. Beide Bogen befinden sich gemeinsam in einem Gefäß, dessen Temperatur so hoch ist, daß die Metalldämpfe sich nicht an den Wänden und Elektroden kondensieren können. Dabei tritt bei allen untersuchten Metallen eine Linienverstärkung an der Kathode auf; niemals ist eine Linie an der Kathode schwächer als an der Anode. Aus Beobachtungen über die zeitliche Ausbildung dieser Verstärkung in Wechselstrombogen schließen sie, daß Materialanhäufung nicht die Ursache der Verbreiterung sein kann, da die Atome nicht so schnell wandern können, wie die Verbreiterung sich ändert.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt und im Herbst 1934 abgeschlossen. Herrn Prof. Dr. Konen danke ich für Anregung und Interesse.

---

[1]) H. Stephan (ZS. f. wiss. Phot. **35**, 33, 1936), dessen Arbeit gleichzeitig mit der vorliegenden und zum Teil anschließend im selben Institut ausgeführt worden ist, glaubt diese Verbreiterung tatsächlich als reinen Dichteeffekt deuten zu können. — [2]) A. St. Dunstan u. B. A. Wooten, Astrophys. Journ. **54**, 65, 1921.

Chemische Analysen mit dem Polarographen

Von

Dr. Hans Hohn

Duisburger Kupferhütte, Abt. Forschung

Mit 42 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. VII, 102 Seiten. 1937
RM 7.50

(Bildet Band III der Sammlung
„Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis"
herausgegeben von Professor Dr. E. Zintl, Darmstadt)

Während auf den verschiedensten Gebieten die menschliche Arbeit typisiert und meist mit großem Vorteil durch die Automatik von Arbeitsmaschinen ersetzt werden konnte, scheint die Konstruktion von allgemein anwendbaren Analysenmaschinen unmöglich zu sein, da die üblichen chemischen Analysen infolge ihrer Vielgestaltigkeit und Kompliziertheit kaum mechanisiert werden können; nur in einigen wenigen Spezialfällen hat man durch geeignete physikalische Methoden die automatische Registrierung chemischer Analysengrößen erreichen können (z. B. die Aufzeichnung des CO_2-Gehaltes in Rauchgasen durch die Ranarex-Apparate). Das Bedürfnis nach einem Gerät zur selbsttätigen Analyse, sei es für die Serienbestimmungen des Wissenschaftlers oder für die Betriebsüberwachung in Industrielaboratorien, ist jedoch unverkennbar.

J. Heyrovsky und seiner Schule kommt das außerordentliche Verdienst zu, die Aufzeichnung elektrolytischer Stromspannungskurven, deren Eignung zu analytischen Aussagen an und für sich schon lange bekannt war, in einem umfassenden System zur polarographischen Methode ausgebaut zu haben.

Erst seit kurzem verbreitet sich auch die Erkenntnis, daß durch die Polarographie alle Möglichkeiten für eine objektive maschinelle Analytik gegeben sind.

Bis jetzt enthält die an sich zahlreiche polarographische Literatur keine Arbeit, nach der die rasche Erlernung der Methode und die Aneignung ihrer wesentlichen Grundsätze möglich wäre; im Bestreben, diese Lücke auszufüllen, ist die vorliegende Schrift entstanden. Sie nimmt zunächst ausführlichen Bezug auf die Aufstellung und Bedienung des Polarographen. Weiter wird die chemische und elektrochemische Technik der Polarographie grundsätzlich dargestellt. Die Theorie wird auf das notwendigste beschränkt und nur oberflächlich durchgeführt.

Inhaltsübersicht: **Prinzip.** — Die elektrochemischen Grundlagen der polarographischen Analyse. — Das Prinzip der polarographischen Apparatur. — **Aufbau und Schaltung.** — Die polarographische Ausrüstung. — Die elektrischen Verbindungen. — **Bedienung.** — Spannungsregler und Empfindlichkeitsumschalter. — Die Photowalze. — Die Einstellskalen. — Bemerkungen zur Kurvenaufnahme. — **Technik der polarographischen Analyse.** — Grundsätzliches. — Die qualitative Koordinate. — Die quantitative Koordinate. — Einige Versuche als Einführung in die Analysentechnik. — Beispiele polarographischer Analysen. — **Pflege des Polarographen.** — **Kurze zusammenfassende Betriebsvorschrift.** — Literaturverzeichnis. — **Anhang:** Beispiel eines Eichdiagramms. — Schaltschema des Polarographen. — Diagramm polarographischer Reduktionspotentiale.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

106. Band **Inhalt** 1. und 2. Heft

Seite

J. Engl und **J. Katz,** Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. III. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1937) . . . 1

A. Papapetrou, Über den Diamagnetismus des Elektronengases. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1937) 9

Karl Geiger, Ein neuer Effekt bei der Glimmentladung in Argon. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1937) 17

Richard W. Schmidt, Über den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1937) 35

Arthur March, Statistische Metrik und Quantenelektrodynamik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. April 1937) 49

Ernst Rexer, Untersuchungen am langwelligen Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorption von Alkali-Halogenid-Kristallen. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1937) 70

Ernst Rexer, Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1937) 93

G. Hertz, Zur Frage der Spannungsabhängigkeit des Zündverzuges. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1937) 102

L. Vegard, Intensitätsänderungen der grünen und roten Sauerstofflinien und das Auftreten des ε-Systems im Nordlicht und Nachthimmellicht. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1937) 108

Erwin W. Müller, Beobachtungen über die Feldemission und die Kathodenzerstäubung an thoriertem Wolfram. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1937) 132

Elektronentheorie der Metalle

Von Dr. **Herbert Fröhlich,** Bristol

Mit 71 Abbildungen. VII, 386 Seiten. 1936. RM 27.—; geb. RM 28.80

(„Struktur und Eigenschaften der Materie", Band XVIII)

Inhaltsverzeichnis: **Kurzer Überblick über die Entwicklung der Elektronentheorie der Metalle.** — **Allgemeine Grundlagen:** Einführung. — Das Potential. — Das Elektron im periodischen Potential. — Spezielle Fälle. — Die Gesamtheit aller Elektronen. — **Einfache Probleme:** Emissionsprozesse. — Elektronenbeugung. — Optik. — Photoeffekt. — Röntgenstrahlen. — Para- und Diamagnetismus. — **Leitfähigkeit:** Elementare Theorie. — Die Gitterschwingungen und ihre Wechselwirkung mit den Elektronen. — Elektrische Leitfähigkeit. — Wärmeleitfähigkeit. — Thermoelektrische Effekte. — Galvano-magnetische Effekte. — **Halbleiter:** Allgemeines. — Leitfähigkeitsprobleme. — Optische Probleme. — **Die metallische Bindung:** Einführung. — Das Metallmodell der freien Elektronen. — Quantitatives. — **Ferromagnetismus (und Paramagnetismus II):** Austauschkräfte und Wechselwirkung freier Elektronen. — Der ferromagnetische Zustand. — Die Magnetisierungskurve. — Paramagnetismus II. — **Systematische Diskussion der Metalle:** Überblick. — Elemente mit abgeschlossenen inneren Schalen. — Elemente mit nichtabgeschlossenen inneren Schalen (Übergangselemente). — Wismut. — Flüssige Metalle. — **Anhang:** Schrödinger-Gleichung mit Vektorpotential. — Beweis des Summensatzes. — Integrale zur Fermi-Statistik. — Bose-Einstein-Statistik. — Virialsatz. — Elektronen in nichtkubischen Kristallen. — Gitterpotential. — Legierungen mit γ-Struktur. — Literaturverzeichnis. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

Printed in Germany

Lebenslauf.

Ich, Richard Wilhelm Schmidt, ev. Konfession, wurde am 22. November 1909 zu Solingen-Ohligs als Sohn des Volksschullehrers Richard Schmidt und seiner Ehefrau Mathilde geb. Müller geboren.

Nach vierjährigem Grundschulunterricht besuchte ich das Ev. Pädagogium, ab Untersekunda die realgymnasiale Abteilung des Deutschen Kollegs, beide in Bad Godesberg. An der letzten Anstalt legte ich am 22. Februar 1928 die Reifeprüfung ab.

Anschließend studierte ich in Bonn mit Ausschluß des Wintersemesters 1930/31, das ich in Innsbruck verbrachte. Die mündliche Doktorprüfung fand am 12. Dezember 1934 statt.